

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

JF 55-92773 X

61135

61195 C/35 KANSAL PAINT KK 08.01.79-JA-001155 (14.07.80) C08f-220/34 C09d-03/80 *J5 5092-773	A82 G02 (A14) KAPA 08.01.79 A14-D, 4-F1, 5-A4, 7-B2, 7-B3, 12-B1A) G(2-A2C, 2-A2C1, 2-A2D). 257
Aq. r sin cooling compsn. - comprising aq. soln. or dispersion of copolymer of fatty acid-modified monomer, alpha, beta ethyl nically unsatd. acid unsatd. monomer Aq. coating compsn. contains an aq. soln. or dispersion of copolymer resin comprising (a) fatty acid-modified monomers obtd. by adding isocyanate cpds. to OH gp. of the adduct monomers obtd. by reacting (1) non-conjugated double bond contg. unsatd. fatty acids and (2) α, β -ethylenically unsatd. acid glycidyl esters, (b) α, β -ethylenically unsatd. acids and (c) unsatd. monomers having a Q value of Q-e theory of > 0.1 .	mole of unsatd. fatty acids and 0.8-1.2 mole of glycidyl (meth)acrylate. The amt. of (b) is 5-20 wt.% of the copolymer. Component (c) includes, e.g. glycidyl (meth)acrylate, methoxybutyl acrylate, allyl acrylate. (5ppw-136).
ADVANTAGE/USE Compsns. have improved water resistance in the incompletely dried state, excellent weatherproof property, alkali resistance and storage stability. The paint films formed have excellent physical properties, solvent resistance and chemical resistance.	
DETAILS Amt. of unsatd. fatty acids (e.g. bean oil fatty acid) used is 5-65 wt.% of the copolymer. Component (2) comprises 1	J55092773

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—92773

⑪ Int. Cl.³

C 09 D 3/80

// C 08 F 220/34

識別記号

庁内整理番号

7167—4 J

6779—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 水性被覆用組成物

⑯ 特 願 昭54—1155

⑰ 出 願 昭54(1979)1月8日

⑱ 発 明 者 中山雅晴

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 発 明 者 相原哲夫

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社内

⑳ 発 明 者 山下義男

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社技術本部内

㉑ 発 明 者 渡辺忠

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社技術本部内

㉒ 発 明 者 樋本勲

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社技術本部内

㉓ 発 明 者 清家孝一

平塚市東八幡4丁目17番1号関

西ペイント株式会社技術本部内

㉔ 出 願 人 関西ペイント株式会社

尼崎市神崎365番地

明 細 書

1. 発明の名称

水性被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 非共役二重結合を有する不飽和脂肪酸に

α,β-エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルを反応させて得られる付加物単量体の水酸基にイソシアネート化合物を付加して得られる脂肪酸変性単量体

(B) α,β-エチレン性不飽和酸および

(C) 4-0 論のQ値が0.1以上の不飽和単量体からなる共重合体樹脂の水溶化物もしくは水分散化物を含有することを特徴とする水性被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に酸化架橋硬化形として有用な水性もしくは水分散性被覆用組成物に関し、さらに詳しくは、末完全乾燥時における耐水性をしく改善した水性被覆用組成物に関する。

従来、耐水性、耐アルカリ性、耐薬性、貯蔵安

定性等にすぐれたアクリル系の酸化架橋形水性樹脂を合成する方法として、水酸基もしくはエポキシ基含有樹脂を合成し、これに不飽和脂肪酸を反応せしめる方法、あるいは不飽和脂肪酸変性ビニル単量体の共重合による方法がとられている。しかし、前者の方法は先に高分子を作っておきそれに不飽和脂肪酸を付加する方法であるために、あらかじめカルボキシル基の含有を必須とする水性樹脂の製造に適用すると反応中に容易にゲル化するという欠点があった。一方、後者の場合には、酸化架橋形の不飽和脂肪酸変性単量体を灰色で、副生成物が多くまざらないように、容易に作る事が一般に困難であり、かつ共重合に際しては、ラジカル重合を禁止しやすい酸化架橋形の二重結合を有する脂肪酸を含む系での重合であるため、共重合する相手を慎重に選択する必要があった。この点について本出願人は、先に(A)非共役二重結合を有する不飽和脂肪酸にα,β-エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルを反応させて得た脂肪酸変性単量体、(B)α,β-エチレン性不飽和酸およ

び(2) $Q-e$ 論の Q 値が 0.1 以上の不飽和単量体からなる酸化架橋性水性樹脂の作製について極めて実用性の高い方法を提案した(特開昭 50-126723 号)。

しかしながら、上記先願発明から得られる水性樹脂を被覆用組成物として用いた場合、被膜が完全に乾燥したものは別段問題を生じないが、被膜が未完全乾燥状態においては耐水性が悪く、例えば塗装物を一昼夜戸外に放置するような場合被膜が白化する欠点があり実用上しばしば問題となり、さらに耐水性の改善が要望されていた。

そこで、本発明者らは未完全乾燥状態における耐水性を改善すべく鋭意研究を行った結果、耐水性の悪さの原因がグリシジル基と脂肪酸の反応によって生ずる水酸基の存在にあることをつきとめ、この水酸基をイソシアネート化合物と反応させることによって上記の欠点が解決されることを見出し、本発明を完成するにいたった。

かくして、本発明によれば、

(A) 非共役二重結合を有する不飽和脂肪酸に

- 5 -

α, β -エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルを反応させて得られる付加物単量体の水酸基にイソシアネート化合物を付加して得られる脂肪酸変性単量体

(B) α, β -エチレン性不飽和酸および

(C) $Q-e$ 論の Q 値が 0.1 以上の不飽和単量体からなる共重合体樹脂の水添化物もしくは水分散化物を含有することを特徴とする水性被覆用組成物が提供される。

本発明によって得られる水性被覆用組成物は、耐水性は勿論のこと、耐候性、耐アルカリ性、貯蔵安定性が著しくすぐれ、しかも塗膜の物性、耐耐利性、耐薬品性等もすぐれている。さらにまた共重合せしめる重合性不飽和単量体類(C)を適宜広範囲に選定することにより種々の特性を有する被覆用組成物を取得することができる。

本発明における $Q-e$ 論とは 1947 年にはじめてアルfrey (Alfrey) およびプライス (Price) / WHITE によって提唱されたラジカルに対する単量体の付加反応速度定数理論を示したものであって、 Q 値

- 4 -

とこの理論を構成する単量体の一般的反応性を表わす定数である。一般に Q 値が大きくなるとその単量体のラジカル反応性が高くなる。

本発明に於いて脂肪酸変性単量体(A)を得るために使用される不飽和脂肪酸としては非共役の二重結合をもつ乾性油、半乾性油脂肪酸が包含される。例をあげれば、サフラール脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ダイズ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ケシ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻実油脂肪酸、ブドウ核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、桐実油脂肪酸、クルミ油脂肪酸、ゴム種油脂肪酸等である。これらの不飽和脂肪酸の使用量は乾燥性と塗膜性能の関係から通常共重合体中 5~6 重量%とするのが良い。尚必要に応じて上記非共役の二重結合を有する不飽和脂肪酸と共にヤリ油脂肪酸、オイシカ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、ハイジエン油脂肪酸の如き共役脂肪酸を添加併用しても良く、この場合その使用量は全不飽和脂肪酸中 50 重量%以下とするのが良い。

- 5 -

また脂肪酸変性単量体(A)を得るために使用される α, β -エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルとしてはたとえばグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートなどが使用でき、これらは不飽和脂肪酸 1 モルに対し、0.8~1.2 モルの範囲とするのが望ましい。

脂肪酸変性単量体(A)は、上記不飽和脂肪酸と α, β -エチレン性不飽和酸のグリシジルエステルの反応(反応は特開昭 50-126723 号に記載の条件に準じて行えばよい)によって得られる付加物単量体にイソシアネート化合物を常温から 150℃ の範囲で滴下して付加させることによって合成される。イソシアネート化合物の配合量は、脂肪酸変性単量体中の水酸基を完全に無くする必要は必ずしもないので、所望される耐水性の程度によって適宜変えることができる。一般的には水酸基の 30% 以上、好ましくは 50% 以上がイソシアネート基と反応させられる。すなわち、イソシアネート化合物はモル比で脂肪酸変性単量体の 30% 以上、好ましくは 50% 以上配合される。

- 6 -

本発明に使用出来るイソシアネート化合物は、好ましくはモノイソシアネート化合物である。ジイソシアネート化合物にあってもイソシアネート基の反応性に差があれば利用することができ、イソシアネート基の1個は水酸基含有化合物を付加することによってつぶされる。

モノイソシアネート化合物の代表的なものは、炭素数1~18の飽和アルキルイソシアネート化合物および芳香族イソシアネート化合物である。前者の例としてはメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ラウリルイソシアネートなどがあげられる。この中でも好ましいものは炭素数1~8の飽和アルキルイソシアネート化合物である。後者の例としてはフェニルイソシアネート、アルキル基が置換したフェニルイソシアネートなどがある。

さらにジイソシアネート化合物を用いる場合に

- 7 -

は、2個のイソシアネート基のうちの1個に炭素数1~18の脂肪族飽和アルコール化合物、セロソルブ化合物、カルビトール化合物、ベンジルアルコール等の水酸基含有化合物を付加させたものが挙げられる。

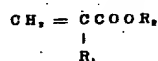
使用されるジイソシアネート化合物は、トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ピフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、P-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等である。

本発明に於いて使用されるα,β-エチレン性不

- 8 -

飽和酸(例)としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、通常重合体中5~20重量%用いられる。

本発明に於いて使用されるQ-6輪のQ値が0.1以上の不飽和単量体としては一般式



(但し、R₁は水素またはメチル基、R₂は炭素数1~18のアルキル基を表わす)

で示されるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、さらにはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、

- 9 -

ジエチルアミノエチルメタクリレート、アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシエチルメタクリレート、ステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどが挙げられる。これ等の不飽和単量体は単独あるいは2種以上併用して使用される。Q値が0.1未満の重合性ビニル単量体(例えば酢酸ビニル等)では共重合反応中にゲル化しやすいために好ましくない。

脂肪酸変性単量体(A)、α,β-エチレン性不飽和酸(例)およびQ-6輪のQ値が0.1以上の不飽和単量体の共重合反応はアクリル系樹脂を得るための従来公知の重合法を採用して行なえば良く、一般には反応温度0~200℃、好ましくは40~170℃、反応時間1~20時間、好ましくは6~10時間とすれば良い。反応は共重合体の数平均分子量が通常500~80,000、好ましくは

- 10 -

1,000~50,000 とする様にするのが良い。また共重合反応中にゲル化が生じないように、共重合体を溶解し且つ水に可溶性溶剤を使用することが望ましい。特に水性被覆用組成物を得るに際し除去することなくそのまま使用できるものが良い。斯かる溶剤としては、特開昭50-126723号に記載されたものが使用でき、例えばセロソルブ系溶剤、カルビトール溶剤、グライム溶剤、ジグライム溶剤、セロソルブアセテート溶剤など、およびダイアセトンアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。尚水に可溶性なくとも、沸点が250℃以下の溶剤ならば重合反応終了後、常圧および減圧で蒸留除去すればよいので同様に使用できる。これら溶剤の使用量は通常共重合体の15~90重量%の範囲とすれば良い。さらに上記共重合用触媒としてはアゾ系、パーオキサイド系、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類、ジアゾ化合物、ニトロ化合物、レドックス系および電解性放射線等の通常のラジカル重合に

使用できるラジカル開始剤が使用できる。

このようにして得た共重合体樹脂を水溶性もしくは水分散化するには常法により該共重合体樹脂中のカルボキシル基を従来公知の中和剤で中和処理すれば良い。中和剤としてはアンモニア、アミン、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩が挙げられる。アミンとしては1級、2級、3級のアルキルアミン、脂肪族アミンおよび1級、2級、3級のアルカノールアミンおよび環状アルキルアミン等である。

水溶性もしくは水分散化して得られる本発明水性被覆用組成物には必要に応じて顔料またはドライヤー例えばナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛等を添加しても良い。ドライヤーの添加によって樹脂の乾燥性を促進することができる。

本発明の水性被覆用組成物は常温でも充分に硬化するが、工業上生産性の面から必要に応じて加熱硬化せしめても一向に差し支えない。

次に実施例により本発明を説明する。

実施例1

- 11 -

- 12 -

2ℓの三口フラスコにグリシジルメタクリレートと、サフラワー油脂肪酸の1:1付加物500gを入れ90℃に加熱する。次にこのものにフェニルイソシアネート13.8g(0.9当量)を30分にわたって滴下した。この間に昇熱によって反応物の温度は100℃に達するがそのまま100℃で30分間放置して反応を行った。その後冷却して脂肪酸変性単量体を得た。粘度はマウ粘度計(以下も同様)で2~3であり、色数はヘリーグ色数計(以下も同様)で10であった。

次に、2ℓの三口フラスコに、750gのブチルセロソルブを入れ密塞封入後120℃に加熱した。この溶液に上記脂肪酸変性単量体450g、n-ブチルメタクリレート102g、ステレン102g、アクリル酸97gおよびアソビスイソブチルパレオニトリル38gの混合物を2時間にわたって滴下した。滴下終了1時間後および2時間後にそれぞれアソビスイソブチロニトリル6gを加え、さらに2時間120℃に保ったまま反応を行なった。反応後、減圧によって未反応モノマ

ーと共に、ブチルセロソルブの一部を除去した。生成した重合体は、粘度81.60多ブチルセロソルブ溶液の粘度はⅠであり、色数は8であった。

実施例2

グリシジルメタクリレートと、サフラワー油脂肪酸の1:1付加物500gを2ℓの三口フラスコに入れ100℃に加熱した。このものにn-ブチルイソシアネート106g(0.9当量)を30分にわたって滴下した。滴下後100~110℃に1時間放置して反応を行った。その後冷却して脂肪酸変性単量体を得た。粘度はⅡであり、色数は9であった。

上記脂肪酸変性単量体を用いて、実施例1と同じ配合と方法によって重合体を合成した。得られた重合体は粘度80、60多ブチルセロソルブ溶液の粘度はⅢであり、色数は7であった。

実施例3

トリレンジイソシアネート1gを2ℓフラスコに入れ、50℃に加熱したあと、ブチノール425gを2.5時間にわたって滴下した。滴下後6時間、

- 14 -

- 13 -

50℃に保溫して反応を行なった。上記の方法によって合成されたモノイソシアネート化合物528g(0.9当量)を、グリジルメタクリレートとサフラワー油脂脂肪酸の1:1付加物1⁸を95℃に加熱した2⁸フラスコに、40分にわたって滴下した。滴下後1時間、95℃に保溫して反応を行なった。得られた脂肪酸変性単量体の粘度は2⁷であり、色数は10であった。

上記脂肪酸変性単量体を用いて、実施例1と同じ配合と方法によって、重合体を合成した。得られた重合体は、酸価80、60多ブチルセロソルブ溶液での粘度は2⁷であり色数は9であった。

比較例1

水酸基を除去する前の脂肪酸変性単量体を用いて実施例1と同じ配合と方法によって重合体を合成した。得られた重合体は、酸価80、60多ブチルセロソルブ溶液での粘度は7であり、色数は7であった。

実施例4

実施例1～3および比較例1で得られた共重合

特開 昭55-92773(5)

体を水溶化した。水溶化は重合体中のカルボキシル基に対し、当量のトリエチルアミンで中和した。次にかくして得られた共重合体水溶液にブチルセロソルブ43 P H R 添加して希釈し、さらにナフテン酸コバルト0.05 P H R (金属量として)およびナフテン酸鉛0.5 P H R (金属量として)を配合して被覆用組成物を調整した。

上記の方法で得た各種の水性被覆用組成物を用いて実際にガラス板に塗装し、その耐水性等を試験した。塗装はペーコーター(75番)で行なった。組成物の粘度はB型粘度計(6 rpm)で測定し、塗膜の硬度は鉛筆硬度で求めた。また耐水性は加熱乾燥2時間後20℃の水道水に1日間浸漬して調べた。これらの結果を第1表に示した。

第1表

	固形分濃度	粘 度 (ポイズ)	100℃, 30分撹拌後の性能	
			硬 度	耐 水 性
実施例1	35%	30	5B	異常なし
実施例2	45%	26	6B以下	異常なし
実施例3	35%	35	4B	異常なし
比較例1	39%	18	6B以下	白化

特許出願人 関西ペイント株式会社